

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/38427 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 7/04, (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, 40878  
C08F 220/36 Ratingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10652

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Oktober 2000 (30.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 56 483.3 24. November 1999 (24.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1,  
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GREFENSTEIN,  
Achim [DE/DE]; Wachtenburg Strasse 14, 67122  
Altrip (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardi-  
nal-Galen-Strasse 42, 47317 Duisburg (DE). JOOST,  
Karl-Heinz [DE/DE]; Dartmanns Kamp 7, 48317 Dren-  
steinfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LACQUERED MOULDED PARTS CONSISTING OF SYNTHETIC MATERIAL, METHOD FOR THEIR PRODUCTION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: LACKIERTE KUNSTSTOFFFORMTEILE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a lacquered moulded part consisting of synthetic material, comprising at least one synthetic material layer (A), which contains or consists of at least one graft copolymer (a1) composed of (a11) at least one rubber-elastic polymer with a glass transition temperature of below 10 °C as the graft base (a12) at least one graft overlay consisting of at least one copolymer with a glass transition temperature of above 30 °C; and at least one lacquer coat (B) which is provided on the synthetic material layer (A). Said coat can be produced from a lacquer, which when hard has a storage modulus E in the rubber-elastic region of at least 10<sup>7.6</sup> Pa and a dissipation factor tan δ of maximum 0.1 (at 20 °C). The storage modulus E and the dissipation factor tan δ were measured using dynamic mechanic thermal analysis (DMTA) on free homogenous films with a coating thickness of 40 ± 10 µm. The invention also relates to a method for producing the moulded part consisting of synthetic material and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Lackiertes Kunststoffformteil, enthaltend mindestens eine Kunststoffschicht (A), die mindestens ein Pfropfmischpolymerisat (a1) aus (a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10 °C als Pfropfgrundlage (a12) mindestens einer Pfropfaufgabe aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30 °C enthält oder hieraus besteht; und mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche Lackierung (B), herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul E im kautschukelastischen Bereich von mindestens 10<sup>7.6</sup> Pa und einen Verlustfaktor tan δ (bei 20 °C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul E und der Verlustfaktor tan δ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen wurden; sowie ein Verfahren zur Herstellung des Kunststoffformteils und seine Verwendung.

WO 01/38427 A1

## **Lackierte Kunststoffformteile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue lackierte Kunststoffformteile. Außerdem  
5 betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zu ihrer Herstellung. Nicht  
zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen lackierten  
Kunststoffformteile für die Herstellung von Kraftfahrzeugkarosserien,  
insbesondere Automobilkarosserien.

10 Kunststoffformteile, insbesondere großflächige Kunststoffformteile, gewinnen  
wegen ihrer leichten Herstellbarkeit, ihres vergleichsweise geringen Gewichts und  
ihres hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaftsprofils, das gezielt  
dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden kann, bei der Herstellung  
von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere Automobilkarosserien, zunehmend  
15 an Bedeutung. Hierbei ist es notwendig, großflächige Außenteile aus Kunststoff  
in ihrer Härte und Kratzfestigkeit weiter zu verbessern.

Großflächige Außenteile werden derzeit vor allem aus Blends aus  
Polyphenylenether und Polyamid (PPE/PA) oder Polybutylenterephthalat und  
20 Polycarbonat (PBT/PC) hergestellt. Während die Außenteile aus PPE/PA on-line  
lackiert werden, werden die Außenteile aus PBT/PC im allgemeinen off-line, d. h.  
separat, lackiert.

Um die von dem Kraftfahrzeugherstellern geforderte hohe Härte zu erzielen,  
25 werden die Kunststoffteile mit einer kratzfesten Klarlackierung beschichtet.  
Hierbei ist es aus verfahrenstechnischen, ökologischen und wirtschaftlichen  
Gründen wesentlich, daß die verwendeten Klarlacke bei Raumtemperatur  
möglichst rasch vernetzen und hierbei möglichst keine Emissionen organischer  
Verbindungen hervorrufen. Dies kann mit UV-Klarlacken, wie sie beispielsweise  
30 in dem deutschen Patent DE-C-197 09 467 beschrieben werden, erzielt werden.

Bei diesen UV-Klarlacken handelt es sich um sogenannte 100%- Systeme, die keine organischen Lösemittel enthalten, bei der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung binnen Sekunden härten und hochkratzfeste Beschichtungen liefern.

5 Aus dem deutschen Patent DE-C-197 09 467 geht zwar hervor, daß die bekannten UV-Klarlacke auch der Beschichtung von Kunststoffen dienen können. Es wird indes nicht näher spezifiziert, welche Kunststoffe in Betracht kommen. Die in den Beispielen 1 bis 4 und den Zeilen 40 bis 44 der Seite 3 des deutschen Patents beschriebene Beschichtung von Teflon und Polypropylen dient lediglich der  
10 Herstellung von freien Filmen zur Messung des Speichermoduls  $E'$  und des Verlustfaktors  $\tan \delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA), da die Filme aus den bekannten gehärteten UV-Klarlacken an diesen Polymeren nicht haften, sondern leicht und ohne Beschädigung abgenommen werden können.

15

Die bislang von den Kraftfahrzeugherstellern hauptsächlich angewandten Kunststoffformteile aus PBT/PC weisen den schwerwiegenden Nachteil auf, daß ihre Zähigkeit, insbesondere bei tiefen Temperaturen, und ihre Reißdehnung durch eine Lackierung drastisch abgesenkt werden. Dies kann soweit gehen, daß  
20 die lackierten Kunststoffformteile für eine Außenanwendungen, bei denen sie einer starken mechanischen Beanspruchung – beispielsweise durch Steinschlag - ausgesetzt werden, nicht mehr in Betracht kommen. Dieser nachteilige Effekt tritt auch bei der Verwendung der aus dem deutschen Patent DE-C-197 09 467 bekannten UV-Klarlacken auf.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue lackierte Kunststoffformteile zu finden, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die durch die Lackierung hochkratzfest ausgerüstet werden können, ohne daß ihre anderen für die Außenanwendung an Kraftfahrzeugkarosserien  
30 wesentlichen anwendungstechnischen Eigenschaften in Mitleidenschaft gezogen

werden. Darüber hinaus sollen die neuen lackierten Kunststoffformteile auch noch einen hervorragenden optischen Gesamteindruck, eine hervorragende Witterungsbeständigkeit, Feuchtebeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit sowie einer hervorragende Haftung zwischen Kunststoffe und Lackierungen aufweisen. Nicht zuletzt soll die Klarlackierung keine Verschiebung des Farbtons gefärbter Kunststoffformteile hervorrufen.

Demgemäß wurden das neue lackierte Kunststoffformteil gefunden, enthaltend

10 (A) mindestens eine Kunststoffschicht, die

(a1) mindestens ein Pfropfmischpolymerisat aus

15 (a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter  $10^{\circ}\text{C}$  als Pfropfgrundlage

20 (a12) mindestens einer Pfropfaufgabe aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb  $30^{\circ}\text{C}$

enthält oder hieraus besteht;

und

25

(B) mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche Lackierung, herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul  $E'$  im kautschukelastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei  $20^{\circ}\text{C}$  von maximal 0,1 aufweist, 30 wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit der

Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen wurden.

- 5 Im folgenden wird das neue lackierte Kunststoffformteil als „erfindungsgemäßes Kunststoffformteil“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung eines lackierten Kunststoffformteils, enthaltend

10

(A) mindestens eine Kunststoffschicht, die

(a1) mindestens ein Pfropfmischpolymerisat aus

15

(a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter  $10^\circ\text{C}$  als Pfropfgrundlage

20

(a12) mindestens einer Pfropfauflage aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb  $30^\circ\text{C}$

enthält oder hieraus besteht;

25 und

(B) mindestens eine Lackierung

durch Applikation mindestens eines Lacks auf die Oberfläche der  
30 Kunststoffschicht (A) und Härtung der resultierenden Lackschicht, wodurch die

Lackierung (B) resultiert, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Lack verwendet, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul  $E'$  im kautschukelastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 20°C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul  $E'$  und der  
5 Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen wurden.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines lackierten  
10 Kunststoffformteils als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Weitere erfindungsgemäß Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den  
15 Fachmann nicht zu erwarten, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des erfindungsgemäßen Kunststoffformteils und mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Kunststoffformteile eine hervorragende Haftung zwischen Lackierung und Kunststoff aufweist und daß  
20 anwendungstechnischen Eigenschaften, die für eine Außenanwendung essentiell sind, durch die Lackierung nicht verschlechtert werden.

Das erfindungsgemäße Kunststoffformteil enthält als erfindungswesentlichen Bestandteil mindestens eine Kunststoffschicht (A).

25

Dies bedeutet, daß das erfindungsgemäße Kunststoffformteil ein Laminat sein kann, daß aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung aufgebaut ist. Wesentlich hierbei ist, daß mindestens eine Kunststoffschicht (A) die äußerste Schicht des Laminats bildet, so daß sie in  
30 direktem Kontakt zur Lackierung steht. Das erfindungsgemäße Kunststoffformteil

kann aber auch lediglich aus einer Kunststoffschicht (A) bestehen. Welche Variante gewählt wird, richtet sich nach den mit den jeweiligen Verwendungszwecken verbundenen technischen Anforderungen.

- 5 Das erfindungsgemäßer Kunststoffformteil ist von beliebiger äußerer Form. So kann es die Form einer ebenen oder gebogenen Platte haben, die Durchbohrungen und/oder Oberflächenstrukturen aufweisen kann. Außerdem kann es eine kompakte dreidimensionale Form haben. Beispiele für solche Formen sind Radkappen, Kotflügel, Schweller, Bumper, Motorhauben, Kofferraumdeckel,  
10 Windabweiser, Spoiler, Gehäuse für Bildschirme oder Telefone, Haushaltsgeräte oder Möbel.

- Die erfindungsgemäß zu verwendende Kunststoffschicht (A) enthält mindestens ein Pffropfmischpolymerisat (a1) oder sie besteht aus diesem. Welche Variante  
15 gewählt wird, richtet sich nach den technischen Anforderungen des jeweiligen Verwendungszwecks.

- Das erfindungsgemäß zu verwendende Pffropfmischpolymerisat (a1) besteht aus mindestens einem, insbesondere einem, kautschukelastischen Polymerisat (a11)  
20 mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10 °C, vorzugsweise unter 0 °C, bevorzugt -20 °C und insbesondere -25 °C als Pffropfgrundlage.

- Beispiele geeigneter Polymerisate (a11) sind Naturkautschuk, Synthetikautschuk auf der Basis von konjugierten Dienen, gegebenenfalls i. V. m. weiteren  
25 Copolymerisaten, oder Elastomere auf der Basis von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten.

Bevorzugt werden als Pffropfgrundlage (a11) Polybutadien (vgl. die deutschen Patentschriften DE-A-14 20 775 oder DE-A-14 95 089) oder die Copolymerisate

aus Polybutadien und Styrol (vgl. die britische Patentschrift GB-A-649 166) verwendet. OH

Weitere Beispiele geeigneter Pfropfgrundlagen (a11) sind aufgebaut aus, jeweils  
5 bezogen auf die Pfropfgrundlage (a11),

(a111) 70 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 99 Gew.-%, mindestens eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylesters der Acrylsäure, bevorzugt n- Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat;

10

(a112) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-%, mindestens eines weiteren hiermit copolymerisierbaren monofunktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und/oder Vinylmethylether; und

15

(a113) 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, mindestens eines hiermit copolymerisierbaren polyfunktionellen, insbesondere bi- oder trifunktionellen, olefinisch ungesättigten, die Vernetzung bewirkenden Monomeren, das nicht in der 1,3-Stellung konjugiert ist, wie  
20 Divinylbenzol, Maleinsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Phthalsäurediallylester, Triallylisocyanurat oder Tricyclodecenylacrylat, insbesondere Tricyclodecenylacrylat (vgl. die deutsche Patentschrift DE-A- 12 60 135).

25 Diese Pfropfgrundlagen sind an sich bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-31 49 358 beschrieben.

Vorzugsweise sind die Polymerisate (a11) bzw. die Pfropfgrundlagen (a11) in den Pfpfpmischpolymerisaten (a1) in einer Menge von, bezogen auf das



Pfropfmischpolymerisat (a1), 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 75 Gew.-% und insbesondere 50 bis 70 Gew.-% enthalten.

Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält das Pfropfmischpolymerisat (a1)  
5 mindestens eine Pfropfauflage (a12) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C. Vorzugsweise hat die äußerste Pfropfauflage (a12) eine Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C, wobei ein aus den Monomeren der Pfropfauflage (a12) gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

10

Gut geeignete Pfropfauflagen (a12) enthalten

(a121) mindestens ein vinylaromatisches Monomer und/oder mindestens ein Alkyl(meth)acrylat sowie

15

(a122) Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder mindestens ein mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylgruppen N-substituiertes Maleinsäureimid

20 

einpolymerisiert.

Besonders gut geeignete Pfropfauflagen (a12) resultieren, wenn als Monomere (a121 bzw. a122) Styrol oder alpha-Methylstyrol oder Gemische von Styrol und Acrylnitril, alpha-Methylstyrol und Acrylnitril, Styrol, Acrylnitril und  
25 Methylmethacrylat oder Styrol und Maleinsäureanhydrid verwendet werden.

Besonders gut geeignete Pfropfauflagen (a12) enthalten, in jeweils bezogen auf die Pfropfgrundlage (a12), 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, mindestens eines Monomeren (a121) und 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis  
30 40 Gew.-%, mindestens eines Monomeren (a122).

Die Pfropfaufgaben (a12) sind erhältlich durch Copolymerisation der vorstehend beschriebenen Monomeren (a121) und (a122).

- 5 Für den Fall, daß das Pfropfmischpolymerisat (a1) eine Pfropfgrundlage (a11) enthält, die aus Polybutadienpolymeren aufgebaut ist, spricht man von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pfropfmischpolymerisaten oder -Kautschuken, die von der Fachwelt auch kurz als ABS bezeichnet werden.
- 10 Methodisch gesehen weist die Pfropfmischpolymerisation keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Pfropfmischpolymerisation in Lösung, Suspension oder vorzugsweise Emulsion wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-31 49 358 beschrieben wird.
- 15 Bei der bevorzugten Herstellung von ABS in der Emulsion oder in der Lösung (Lösungs-ABS) weist die Pfropfgrundlage oder Weichphase (a11) einen mittleren Teilchendurchmesser ( $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung) von 0,08  $\mu\text{m}$  auf. Durch Vergrößerung der Teilchen, beispielsweise durch Agglomeration oder
- 20 bei Gewinnung der Emulsion im Wege des Saatlatexverfahrens, wird der  $d_{50}$ -Wert im Bereich von 0,2 bis 0,5  $\mu\text{m}$  eingestellt. Bei solchen Pfropfmischpolymerisationen erfolgt zumindest teilweise eine Verknüpfung der polymerisierenden Monomeren (a121) und (a122) mit dem bereits polymerisierten Kautschuk (a11), wobei die Verknüpfung wahrscheinlich an den im Kautschuk
- 25 enthaltenen Doppelbindungen als Pfropfzentren erfolgt.

Die Pfropfung kann auch mehrstufig erfolgen, indem zuerst ein Teil der die Pfropfhülle oder -auflage (a12) bildenden Monomere (a121) und (a122) aufgepfropft wird und dann der Rest.

Für den Fall, daß das Pfropfmischpolymerisat (a1) eine Pfropfgrundlage (a11) enthält, die aus Elastomeren auf der Basis von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylestem der Acrylsäure aufgebaut ist, spricht man von Acrylat-Styrol-Acrylnitril-Pfropfmischpolymerisaten oder -Kautschuken, die von der Fachwelt auch kurz als  
5 ASA bezeichnet werden. Ihre Herstellung ist an sich bekannt und wird beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-A-28 26 925, DE-A-31 49 358, DE-A-43 14 118 oder DE-A-196 51 350 beschrieben.

Die Herstellung der Pfropfmischpolymerisate (a1) kann beispielsweise nach der in  
10 dem deutschen Patent DE-C-12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen. Dabei kann der Aufbau der Pfropfaufgabe oder -hülle (a12) einstufig oder zweistufig erfolgen.

Im Falle des einstufigen Aufbaus der Pfropfhülle wird ein Gemisch aus den  
15 Monomeren (a121) und (a122) in dem gewünschten Gewichtsverhältnis im Bereich von 95 : 5 bis 50 : 50, bevorzugt 90 : 10 bis 65 : 35 in der Gegenwart des Elastomeren (a11) in an sich bekannter Weise (vgl. die deutsche Patentschrift DE-A-28 26 295) vorzugsweise in Emulsion polymerisiert.

20 Im Falle eines zweistufigen Aufbaus der Pfropfhülle (a12) macht die erste Stufe im allgemeinen 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf (a12), aus. Zu ihrer Herstellung werden vorzugsweise nur monofunktionelle vinylaromatische Monomere (a121) verwendet.

25 Die zweite Stufe der Pfropfhülle macht im allgemeinen 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf (a12), aus. Zu ihrer Herstellung werden Gemische aus den Monomeren (a121) und (a122) vorzugsweise im Gewichtsverhältnis (a121) : (a122) von 90 : 10 bis 60 : 40, insbesondere 80 : 20 bis 70 : 30, verwendet.

Die Bedingungen der Pfropfmischpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm ( $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Entsprechende geeignete Maßnahmen sind bekannt und werden z. B. in der deutschen Patentschrift DE-A-28 26 925  
5 beschrieben.

Durch das Saatlatex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

10 Um möglichst zähe Produkte zu erhalten, wird häufig eine Mischung mindestens zweier Pfropfmischpolymerisate (a11) mit unterschiedlichen Teilchengrößen verwendet. Dies kann erreicht werden, indem die Teilchen des Kautschuks z. B. durch Agglomeration vergrößert werden, so daß der Latex bimodal ( $d_{50}$ -Werte der integralen Massenverteilung: 50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

15 Der chemische Aufbau der beiden Pfropfmischpolymerisate (a12) ist vorzugsweise derselbe, obwohl die Hülle des grobteiligen Pfropfmischpolymerisats auch mehrstufig, insbesondere zweistufig, aufgebaut sein kann.

20 Die Pfropfaufgabe ist in dem erfindungsgemäß zu verwendenden ABS oder ASA (a1) vorzugsweise in einer Menge von, jeweils bezogen auf (a1), 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, enthalten.

25 Der Gehalt der Kunststoffschicht (A) an ASA oder ABS (a1) kann breit variieren.

In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform besteht die die Kunststoffschicht (A) aus ASA oder ABS (a1).

In einer zweiten vorteilhaften Ausführungsform enthält die Kunststoffschicht (A) bzw. das Stoffgemisch (A), das die Kunststoffschicht (A) aufbaut, noch weitere Bestandteile. Die untere Grenze des Gehalts an ASA oder ABS (a1) ergibt sich dann aus dem Niveau der Zähigkeit, die für einen gegebenen Verwendungszweck  
5 noch ausreicht. Der Fachmann kann daher den Gehalt aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln. Vorzugsweise liegt der Anteil von ASA oder ABS (a1) an der Kunststoffschicht (A) bzw. an dem Stoffgemisch (A), aus dem sie besteht, bezogen auf deren Gesamtmenge, bei 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 90 Gew.-%, besonders  
10 bevorzugt 5 bis 80 Gew.-% und insbesondere 10 bis 70 Gew.-%.

Beispiele für geeignete weitere Bestandteile sind halogenfreie thermoplastische Copolymerisate (a2). Sofern sie verwendet werden kann ihr Anteil an der Kunststoffschicht (A) breit variieren. Die obere Grenze des Anteils ergibt sich aus  
15 dem Niveau der Zähigkeit der Kunststoffschicht (A), die für einen gegebenen Verwendungszweck noch ausreicht. Die obere Grenze kann daher vom Fachmann leicht aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermittelt werden. Vorzugsweise liegt der Anteil von (a2) an (A), bezogen auf (A), bei 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%, besonders  
20 bevorzugt 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%.

Gut geeignete Copolymerisate (a2) enthalten, jeweils bezogen auf (a2)

(a21) 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, mindestens eines der  
25 vorstehend beschriebenen vinylaromatischen Monomeren und

(a22) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, mindestens eines der vorstehend beschriebenen Monomere (a122), Methylacrylat und/oder Methylmethacrylat.

Sie sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate (a2) sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat, aus alpha-Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat, aus Styrol und alpha-Methylstyrol mit Acrylnitril und  
5 gegebenenfalls Methylmethacrylat oder aus Styrol und Maleinsäureanhydrid.

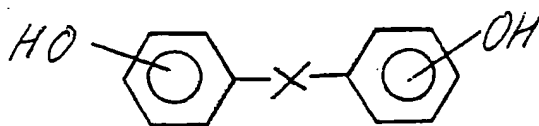
Solche Copolymerisate (a2) entstehen häufig bei der Herstellung der Pfpfpmischpolymerisate (a1) als Nebenprodukte insbesondere dann, wenn vergleichsweise große Mengen an Monomeren (a121) und (a122) auf  
10 vergleichsweise kleine Mengen an Pfpfgrundlagen (a11) aufgefropft werden. Sie lassen sich auch gezielt durch radikalische Copolymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspendions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Sie weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 auf, was massenmittleren Molekulargewichten von 40.000.000.000 entspricht.

15

Weitere Beispiele für gut geeignete weitere Bestandteile sind aromatische Polycarbonate (a3). Der Anteil der Polycarbonate (a3) an der Kunststoffschicht (A) kann ebenfalls breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszweck. Der Fachmann kann daher den vorteilhaften  
20 Anteil in einfacher Weise aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln. Vorzugsweise enthält die Kunststoffschicht (A) bzw. das Stoffgemisch (A), aus dem sie besteht, bezogen auf (A), 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% und insbesondere 25 bis 65 Gew.-% mindestens eines  
25 Polycarbonats (a3).

Beispiele geeigneter Polycarbonate (a3) sind solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel I,

30



(I),

worin X eine Einfachbindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkylidengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylidengruppe, -S- oder -SO<sub>2</sub>- bedeutet.

5

Beispiele gut geeigneter Diphenole I sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2- Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, von denen Bisphenol A und 1,1- Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan besonders vorteilhaft sind und deshalb  
10 besonders bevorzugt verwendet werden.

Weitere Beispiele gut geeigneter Diphenole sind Hydrochinon oder Resorcin.

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Polycarbonate  
15 (a3) geeignet. Bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolymerisat die Copolycarbonate von Bisphenol A. Des weiteren kommen polydiorganosiloxanhaltige Polycarbonate, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-33 34 782 beschrieben werden, in Betracht.

20 Die Polycarbonate (a3) können in bekannter Weise verzweigt sein. Vorzugsweise wird dies durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an Verbindungen mit mindestens drei phenolischen Hydroxylgruppen.

25 Die besonders gut geeigneten Polycarbonate (a3) weisen relative Viskositäten von 1,10 bis 1,50, insbesondere 1,25 bis 1,40, auf, was einem massenmittleren Molekulargewicht von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise von 20.000 bis 80.000 entspricht.

Die Herstellung der Polycarbonate (a3) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch die Umsetzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren. Hierbei wird das jeweils einzustellende  
5 Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an üblichen und bekannten Kettenabrechern erzielt.

Beispiele geeigneter Kettenabrecher sind Phenol oder p-tert.-Butylphenol oder langkettige Alkylphenole gemäß der deutschen Patentschrift DE-A-28 42 005 wie  
10 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)phenol, Monoalkylphenole oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten gemäß der deutschen Patentschrift DE-A-35 06 472 wie p-Nonylphenol, 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)phenol oder 4-(3,5-Dimethylheptyl)phenol.

15

Vorzugsweise sind die vorstehend beschriebenen Polycarbonate (a3) halogenfrei, wobei Polycarbonate (a3), die ppm-Gehalte an verseifbarem Chlor aufweisen, die aus der Herstellung der Polycarbonate (a3) mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren stammen, ihrem Wesen nach als halogenfrei  
20 angesehen werden.

Darüber hinaus kann die Kunststoffschicht (A) bzw. das Stoffgemisch (A), aus dem sie besteht, bezogen auf (A), bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% und insbesondere bis zu 30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige sowie  
25 gegebenenfalls elektrisch leitfähige Füllstoffe und/oder Verstärkerstoffe wie Glasfasern, Kohlenstofffasern, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glaskugeln, Quarzmehl, Glimmer oder Wollastonit oder Aluminiumflocken, Leitfähigkeitsruße oder nickelbeschichtete Kohlenstofffasern für EMI-Anwendungen (electromagnetic interference) enthalten.

30



Ferner kann die Kunststoffschicht (A) bzw. das Stoffgemisch (A), aus dem sie besteht, Additive, wie sie üblicherweise in den vorstehend beschriebenen Kunststoffen verwendet werden, in wirksamen Mengen enthalten.

- 5 Beispiele geeigneter Additive sind Farbstoffe, Pigmente, Antistatika, Antioxidantien, Schmier- und Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel oder Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, der Lichtstabilität, Hydrolysebeständigkeit oder der Chemikalienbeständigkeit.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Kunststoffschicht (A) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch Herstellen des erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffgemischs (A) in üblicher unbekannter Weise, beispielsweise durch Vermischen der vorstehend beschriebene Bestandteile in Lösung oder in Masse in einem Knetter oder einem
- 15 Extruder, wonach man - gegebenenfalls nach dem Entfernen des Lösemittels - das resultierende Stoffgemisch (A) formgebenden Verfahren, wie sie auf dem Gebiet der thermoplastischen Kunststoffe üblich und bekannt sind, insbesondere Extrusion verbunden mit Kalandrieren, Spritzguß, Folienblasen und/oder Laminieren, unterwirft.
- 20 Der weitere erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Kunststoffformteils ist mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche Lackierung (B).
- 25 Die erfindungsgemäß zu verwendende Lackierung (B) ist herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul  $E'$  im kautschukelastischen Bereich von mindestens  $10^{7.6}$  Pa, insbesondere mindestens  $10^{8.0}$  Pa, und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei  $20^\circ\text{C}$  von maximal 0,1, insbesondere maximal 0,06, aufweist, wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan \delta$

mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen wurden.

Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  ist dabei definiert als der Quotient aus dem  
5 Verlustmodul  $E''$  und dem Speichermodul  $E'$ .

Die Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Eisevier, New York, 1978 und Loren W.  
10 Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33.

Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II,  
15 MK III oder MK IV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen.

Der Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  werden an homogenen freien Filmen gemessen. Die freien Filme werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß das Beschichtungsmittel auf Substraten appliziert und gehärtet  
20 wird, auf denen das Beschichtungsmittel nicht haftet. Als Beispiele für geeignete Substrate seien Glas, Teflon und insbesondere Polypropylen genannt. Polypropylen weist dabei den Vorteil einer guten Verfügbarkeit auf und wird daher normalerweise als Trägermaterial eingesetzt.

25 Die Schichtdicke der zur Messung eingesetzten freien Filme beträgt dabei im allgemeinen  $40 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Die spezielle Auswahl der Lacke über den Wert des Speichermoduls im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors bei  $20^\circ\text{C}$  der ausgehärteten  
30 Lacke ermöglicht dabei in einfacher Weise die Bereitstellung von Lackierungen

(B) mit dem gewünschten Eigenschaftsprofil einer guten Kratzfestigkeit bei gleichzeitig guter Polierbarkeit, Chemikalien- und Feuchteresistenz sowie Witterungsbeständigkeit, da beide Kenngrößen durch einfache DMTA-Messungen bestimmbar sind. Ferner weisen die resultierenden Lackierungen (B) einen hohen Glanz und eine Säure- und Basebeständigkeit auf, die vergleichbar ist zu den entsprechenden Werten herkömmlicher, thermisch gehärteter Lacke.

Es ist dabei überraschend, daß auch Lacke, die bei Prüftemperatur nur einen mittleren oder sogar einen geringen plastischen Anteil, dafür aber einen hohen bis sehr hohen Speichermodul im gummielastischen Bereich aufweisen, Lackierungen (B) mit einer hohen Kratzfestigkeit ergeben.

Darüber hinaus weisen die Lackierungen (B), die aus den gemäß den vorstehend beschriebenen Kriterien ausgewählten Lacken hergestellt wurden, eine hervorragende Haftung auf der Kunststoffschicht (A) des erfindungsgemäßen Kunststoffformteils auf.

Beschichtungsmittel mit den entsprechenden o.g. viskoelastischen Eigenschaften sind bevorzugt mittels aktinischer Strahlung, insbesondere elektromagnetischer Strahlung wie nahes Infrarot-Licht (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung und/oder Korpuskularstrahlung wie Elektronen-Strahlung härtpbarer Lacke. Hierbei sind die mit UV-Strahlung härtpbaren Lacke von Vorteil und werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet. Außerdem sind auch Lacke auf Basis organisch modifizierter Keramikmaterialien, die beispielsweise unter der Marke ORMOCER® vertrieben werden für die Herstellung der Lackierungen (B) geeignet.

Diese strahlenhärtpbaren Lacke enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtpbare Bindemittel, insbesondere auf Basis olefinisch ungesättigter Präpolymerer und/oder olefinisch ungesättigter Oligomerer,

gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner, gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren sowie gegebenenfalls übliche Lackadditive.

Bevorzugt werden strahlenhärtbare Lacke eingesetzt, deren Viskosität bei 23 °C  
5 kleiner als 100 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher, besonders bevorzugt kleiner 80 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher beträgt.

Als Bindemittel kommen in diesen strahlenhärtbaren Lacken beispielsweise (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylpolymere, Polyetheracrylate,  
10 Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate zum Einsatz. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Die Verwendung von Epoxyacrylaten führt zwar zu harten, kratzbeständigen Beschichtungen, die aber im allgemeinen eine  
15 verbesserungsbedürftige Witterungsbeständigkeit zeigen. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.

Bevorzugt werden außerdem im wesentlichen silikonfreie, besonders bevorzugt  
20 silikonfreie Bindemittel eingesetzt, da die resultierenden Lacke eine gegenüber silikonhaltigen Lacken verbesserte Überlackierbarkeit aufweisen.

Die als Bindemittel eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000  
25 bis 5.000, auf.

Bevorzugt werden in den Lacken Polymere und/oder Oligomere eingesetzt, die pro Molekül mindestens 2, besonders bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt weisen die verwendeten Bindemittel außerdem ein  
30 Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von

500 bis 900, auf. Außerdem weisen die Bindemittel bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa.s auf.

Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise kann Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen. Bevorzugt werden die Polyester(meth)acrylate aber durch Acrylierung von Polyestern hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z.B. Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Herstellung der Polyesteracrylate sei insbesondere auf deutschen und europäischen Patentschriften DE-A-33 16 593, DE-A-38 36 370, EP-A-0 054 105, DE-B-20 03 579 oder EP-B-0 002 866 verwiesen.

Polyether(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls prinzipiell bekannt. Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise können hydroxylgruppenhaltige Polyether, die mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhalten werden. Einsetzbar sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxids.

Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende OH-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere (Polyether- oder Polyester-Basis) mit längerkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit  
5 mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

10

Ferner sind auch Epoxy(meth)acrylate dem Fachmann wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie werden üblicherweise hergestellt durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an Epoxidharze auf Basis Bisphenol A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

15

Eine Flexibilisierung der Epoxy(meth)acrylate ist beispielsweise analog dadurch möglich, daß entsprechende epoxy-funktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise  
20 Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder Dimerfettsäuren umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

25 Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie können erhalten werden durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der  
30 restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem

Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und  
5 Hydroxyalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß

1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt und

10

2.) die Hydroxylgruppen der Hydroxyalkylester der olefinisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

15

Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in  
20 diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den Hydroxylgruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt.  
25 Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

30

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vgl. z.B. die europäische Patentschrift EP-A-0 204 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

- 5 Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanatfunktionelle Präpolymere bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der
- 10 Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Präpolymere durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Bindemittel seien auch die folgenden, im Handel erhältlichen Produkte genannt:

15

Urethanacrylat Crodamer® UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent, Großbritannien;

20

aliphatisches Urethantriacylat Genomer® 4302 der Firma Rahn Chemie, Schweiz;

aliphatisches Urethandiacylat Ebecryl® 284 und aliphatisches Urethantriacylat Ebecryl® 294 der Firma UCB, Drogenbos, Belgien;

25

aliphatisches Urethantriacylat Roskydal® LS 2989 und aliphatisches Urethandiacylat V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland;

aliphatisches hexafunktionelles Urethanacrylat Viaktin® VTE 6160 der Firma Vianova, Österreich; oder



aliphatisches Urethandiacrylat Laromer® 8861 der Firma BASF AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte.

- 5 Das Bindemittel wird in den erfindungsgemäß zu verwendenden Lacken bevorzugt in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Lacks im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Lacks ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

10

Die Lacke können ggf. noch einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten. Die Reaktivverdünner können dabei olefinsich ungesättigte Verbindungen sein. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Sie dienen üblicherweise zur Beeinflussung der Viskosität und der lacktechnischen

- 15 Eigenschaften, wie beispielsweise der Vernetzungsdichte.

Der bzw. die Reaktivverdünner werden in den Lacken bevorzugt in einer Menge von 0 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Lacks im Falle von Klarlacken bzw. auf das

20 Gewicht des Lacks ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

- Als Reaktivverdünner werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether,
- 25 Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat,
- 30 Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi-

(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen  
5 linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecyl-  
diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol  
eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 Kohlenstoffatome aufweist.  
10 Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.

Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B. Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887  
der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akros Chemicals Ltd.,  
15 Großbritannien, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Die Lacke enthalten gegebenenfalls, bevorzugt in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lacks ohne Pigmente  
20 und Füllstoffe, übliche, in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether, bevorzugt Benzophenon. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den  
Marken Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF  
25 AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Weiterhin enthalten die Lacke gegebenenfalls noch übliche Lackadditive, beispielsweise Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benzotriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel,  
30 Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-

Derivate, oder andere, in Lacken üblicherweise eingesetzte Additive. Diese Lackadditive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lacks ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt. Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden  
5 in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die Lacke kommen insbesondere als Klarlacke zum Einsatz, so daß sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und keine deckenden Pigmente  
10 enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Lacken möglich. In diesem Fall enthalten die Lacke 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lacks, eines oder mehrerer Pigmente. Ferner können die Lacke in diesem Fall noch 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lacks, eines oder mehrerer Füllstoffe enthalten. Ergänzend wird auf Römp  
15 Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente«; Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«; Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«; Seiten 451 bis 453, »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«; Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«; Seite 567  
20 »Titandioxid-Pigmente«; und Seiten 250 ff., »Füllstoffe«; verwiesen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Lacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in Lösung  
25 oder in der Schmelze in geeigneten Mischaggregaten wie Dissolver, Rührkessel, Extruder oder Rührwerksmühlen, wobei geeignete Maßnahmen ergriffen werden, beispielsweise das Arbeiten bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß, um eine vorzeitige Vernetzung der Lacke zu vermeiden.

Zu weiteren Einzelheiten der Herstellung und der Prüfung der Lacke wird auf das deutsche Patent DE-A-197 09 467 verwiesen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Lackierung (B) wird der  
5 vorstehend beschriebene Lack vorzugsweise in einer Naßschichtdicke aufgetragen, daß nach der Aushärtung in der fertigen Lackierung (B), insbesondere Klarlackierung (B), eine Trockenschichtdicke von 10 bis 250, vorzugsweise 15 bis 200, besonders bevorzugt 20 bis 150 und insbesondere 20 bis 100 µm resultiert.

10

Die Applikation des Lacks kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag  
15 (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °Celsius durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Lacks und seines gegebenenfalls  
20 wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Lack nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem  
25 gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem Lack selbst, betrieben wird.

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer  
30 Wellenlänge von über 550 nm oder unter Lichtausschluß durchgeführt. Hierdurch

werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des Lacks und des Overspray vermieden.

Die auf der Kunststoffschicht (A) resultierende Lackschicht wird mit aktinischer  
5 Strahlung gehärtet.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der  
10 Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa ein  
15 Verdampfen der Reaktivverdünner oder eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche  
20 gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des erfindungsgemäßen Kunststoffformteils und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Kunststoffformteilen wie Teilen von Automobilkarosserien können die nicht  
25 direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten (partiell) ausgehärtet werden.

Vorzugsweise wird die Härtung mit aktinischer Strahlung unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise  
5 in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and  
Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984,  
beschrieben.

Die in der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrensweise  
10 hergestellten erfindungsgemäßen Kunststoffformteile können aufgrund ihrer  
besonderen Vorteile einer Vielzahl von Anwendungen zugeführt werden.  
Beispielhaft seien die Herstellung von Kraftfahrzeugkarosserien und  
Gebrauchsgegenständen, inklusive Gehäuse für elektrotechnische und  
elektronische Bauteile sowie Möbel, genannt. In allen Anwendungszwecken  
15 weisen die erfindungsgemäßen Kunststoffformteile einen besseren optischen  
Eindruck und eine höhere Gebrauchsdauer auf als herkömmliche lackierte  
Kunststoffformteile, was sie für den Anwender wirtschaftlich besonders attraktiv  
macht.

## 20 Beispiele und Vergleichsversuche

### Herstellbeispiel 1

#### Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Lacks

25

Für die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsversuche wurde ein UV-härtbarer  
Lack aus, bezogen auf die Gesamtmenge des Lacks, 54 Gew.-% eines  
Urethanacrylats, hergestellt durch Reaktion des Isocyanurats von  
Hexamethylendiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat, 43 Gew.-% 1,6-  
30 Hexandioldiacrylat und 3 Gew.-% des Photoinitiators Irgacure® 500 der Firma

Ciba Specialty Chemicals durch intensives Rühren mittels eines Dissolvers hergestellt.

Die viskoelastischen Kennwerte homogener ausgehärteter Filme des Lacks  
5 (eingestrichene Dosis: 1.500 mJ/cm<sup>2</sup>) wurden, wie in dem deutschen Patent DE-C-  
197 09 467 beschrieben, durch DMTA-Messungen bestimmt. Der Speichermodul  
E' lag bei 10<sup>8,3</sup> Pa, der Verlustfaktor tan δ bei 20 °C bei 0,005.

#### **Beispiele 1 und 2 und Vergleichsversuche V1 bis V4**

10

**Die Herstellung erfindungsgemäßer Kunststoffformteile (Beispiele 1 und 2)  
und nicht erfindungsgemäßer Formteile (Vergleichsversuche V1 bis V3) und  
ihre mechanischen Eigenschaften**

15 Für das Beispiel 1 und den Vergleichsversuch V1 wurde ein handelsüblicher  
Blend aus, bezogen auf den Blend, 40 Gew.-% ABS, das, bezogen auf ABS, 42  
Gew.-% eines Polybutadienkautschuks enthielt, und 60 Gew.-% Polycarbonat  
(PC) verwendet (Bayblend® T65MN der Firma Bayer AG).

20 Für das Beispiel 2 und den Vergleichsversuch V2 wurde ein handelsüblicher  
Blend aus, bezogen auf den Blend, 40 Gew.-% ASA, das, bezogen auf ASA, 25  
Gew.-% eines Acrylatkautschuks enthielt, und 60 Gew.-% PC (Luran® S KR  
2864C der Firma BASF Aktiengesellschaft) .

25 Für das Beispiel 3 wurde ein handelsübliches ASA verwendet (Luran® S 778T  
der Firma BASF Aktiengesellschaft).

Für das Beispiel 4 wurde ein handelsübliches ABS verwendet (Terluran® GP-  
22 der Firma BASF Aktiengesellschaft).

Für die Beispiele 1 bis 4 wurden erfindungsgemäße Kunststoffformteile hergestellt, die die üblichen und bekannten genormten Dimensionen aufwiesen, die für die in der Tabelle 1 angegebenen Messungen erforderlich waren, und die auf einer Seite mit einer 50µm starken Lackierung, hergestellt aus dem Lack  
5 gemäß dem Herstellbeispiel 1 durch UV-Bestrahlung mit einer Dosis von 1.500 mJ/cm<sup>2</sup>, beschichtet waren.

Für die Vergleichsversuche V1 und V2 wurden die Beispiele 1 und 2 und für die Vergleichsversuche V5 und V6 wurden die Beispiele 3 und 4 wiederholt, nur daß  
10 die Kunststoffformteile nicht mit der Lackierung beschichtet waren.

In der Tabelle 1 werden die Ergebnisse der Messungen gemäß den Beispielen den Ergebnissen der Messungen gemäß den Vergleichsversuchen V1 paarweise (1/V1, 2/V2, 3/V5 und 4/V6) einander gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, daß die  
15 mechanischen Eigenschaften der Blends durch die Lackierung, wenn überhaupt, nur sehr geringfügig in Mitleidenschaft gezogen wurden (1/V1 und 2/V2). Die mechanischen Eigenschaften von ASA und ABS wurden in ihrem Niveau durch die Lackierung verhältnismäßig stärker abgesenkt, indes hielt sich dies noch in einem vertretbaren Rahmen.

20

Für den Vergleichsversuch V3 wurde Beispiel 1 wiederholt, nur daß anstelle des Blends aus ABS und PC ein handelsüblicher Blend aus Polybutylenterephthalat (PBT) und PC verwendet wurde.

25 Für den Vergleichsversuch V4 wurde der Vergleichsversuch V1 wiederholt, nur daß anstelle des Blends aus ABS und PC ein handelsüblicher Blend aus PBT und PC verwendet wurde.

In der Tabelle 1 werden die Ergebnisse der Messungen gemäß den  
30 Vergleichsversuche V3 und V4 einander gegenübergestellt. Die Ergebnisse



zeigen, daß der Blend aus PBT und PC durch die Lackierung in seinen mechanischen Eigenschaften mit schwerer geschädigt wurde.

**Tabelle 1:** Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179-2/1eA, Schlagzähigkeit nach ISO 179-2/1fU (Lack auf Zugseite) und Zugversuch nach ISO 527 (Abzugsgeschwindigkeit 5mm/min) von erfindungsgemäßen Kunststoffformteilen (Beispiele 1 bis 4) und nicht erfindungsgemäßen Kunststoffformteilen (Vergleichsversuche V1 bis V6)

Beispiel und Vergleichs-Modul Versuch	ISO 179-2/1eA		ISO 179-2/1fU			ISO 527	
	Dicke	Zähigkeit $a_T$	Dicke	Zähigkeit $a_T$		Reiß-	E-
	(mm)	(kJ/m <sup>2</sup> )	(mm)	(kJ/m <sup>2</sup> )		dehnung	
Nr.		-20°C		23°C -20°C		(%)	
1	3,04	15,2	3,04	76	75	75	
	2260						
V1	3,04	14,9	3,04	76	75	105	
	2240						
2	3,03	14,4	3,04	74,1	78,9	52	
	2367						
V2	3,04	14,8	3,04	71,8	81,1	93,3	
	2397						
V3	3,04	2,5	3,03	12,8	4,3	5,1	
	2250						

5	V4	3,03	13,4	3,03	72,5	78,5	54,5
		2229					
10	3	3,05	2,8	3,05	26	14	28
		2420					
	V5	3,03	3,2	3,03	32	18	37
		2410					
	4	3,05	6,8	3,03	23	24	40
		2390					
	V6	3,04	7,9	3,04	36	26	45
		2420					

15

**Beispiel 5**

**Die Herstellung erfindungsgemäßer Kunststoffformteile auf der Basis eines ASA/PC-Blends (Luran® S KR 2864C)**

20

Für das Beispiel 5 wurden erfindungsgemäße Kunststoffformteile aus Luran® S KR 2864C hergestellt, die die üblichen und bekannten genormten Dimensionen aufwiesen, die für nachfolgend beschriebenen Tests erforderlich waren, und die auf einer Seite mit einer 50µm starken Lackierung, hergestellt aus dem Lack gemäß dem Herstellbeispiel 1 durch UV-Bestrahlung mit einer Dosis von 1.500 mJ/cm<sup>2</sup>, beschichtet waren.

25

Mit den erfindungsgemäßen Kunststoffformteilen wurden die folgenden Tests durchgeführt:

30

1. **Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179-2/1eA (Proben längs zur Fließrichtung entnommen):**

Dicke (mm): 3,04

Zähigkeit  $a_T$  (kJ/m<sup>2</sup>): 23°C: 40,5; -20°C: 12,4

5

2. **Schlagzähigkeit nach ISO 179-2/1fU (Lack auf Zugseite, Proben längs zur Fließrichtung beim Spritzgießen entnommen):**

Dicke (mm): 3,04

Zähigkeit  $a_T$  (kJ/m<sup>2</sup>): 23°C: 60,9; -20°C: 68,3; -30°C: 54,4

10

3. **Durchstoßversuch nach DIN 53443 (lackszugseitig):**

Dicke (mm): 3,10

$W_T$  (Nm): 23°C: 58,5; -10°C: 22,9

$s_T$  (Nm): 23°C: 22,7

15

4. **Gitterschnitttest nach DIN 53 151:**

Kennwert: GT0

Die folgenden Tests wurden gemäß den DaimlerChrysler Laborvorschriften bzw.  
20 Daimler-Benz Laborvorschriften (DBL) durchgeführt. Diese Laborvorschriften sind der Fachwelt allgemein bekannt.

5. **Steinschlag DBL 5416:**

Kennwert: 0,5

25

6. **Dampfstrahltest DBL 5416:**

keine Enthftung

7. **Konstantklima-Wechseltest DBL 5416/168h, 668h:**

5	Prüfdauer: 168;	Blasengrad 1h nach Belastung:	Menge	0,
	Größe 0			
		Blasengrad 24h nach Belastung:	Menge	0,
	Größe 0			
10	Prüfdauer: 668;	Blasengrad 1h nach Belastung:	Menge	0,
	Größe 0			
		Blasengrad 24h nach Belastung:	Menge	0,
	Größe 0			

#### 8. Chemikaliertest DBL 5416:

Beurteilung nach 24 stündiger Lagerung bei Raumtemperatur (RT)

15	10 %ige Schwefelsäure (1h/RT):	Kennwert 0
	Isopropanol (10h/RT):	Kennwert 0
	1 %ige Natronlauge (1h/RT):	Kennwert 1
	1 %ige Natronlauge (16h/RT):	Kennwert 2
20	Ölruß (1h/70°C):	Kennwert 0
	Teerlösung (24h/RT):	Kennwert 0
	Glysantin®/Wasser (1h/RT):	Kennwert 0
	Wesynth® 94 (10h/RT):	Kennwert 0
	Diesel (1h/RT):	Kennwert 0
	Bremsflüssigkeit (1h/RT):	Kennwert 0
	Außenhautkonservierung (24h/RT):	Kennwert 0

#### 25 9. MB-Kratzprobe, Gitterschnitt und Kreuzschnitt nach Konstantklima-Wechseltest:

30	Prüfsdauer		MB-Kratzprobe			Gitterschnitt			Kreuzschnitt	
	(h)		(Kennwert)			(Kennwert)			(Kennwert)	
			RT	1h <sup>a)</sup>	24h <sup>b)</sup>	RT	1h <sup>a)</sup>	24h <sup>b)</sup>	RT	1h <sup>a)</sup>
			24h <sup>b)</sup>							

---

	0	2		GT0		0			
	168	2	2	2,5	GT0	GT0,5	GT0,5	0	0
5	668	2	3	3	GT0	GT1	GT1	0	0

---

Die in den Abschnitten 1. bis 9. vorgestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß die  
 10 erfindungsgemäßen Formteile sehr gute mechanische und lacktechnische  
 Eigenschaften aufweisen. Hervorzuheben ist die vorzügliche Haftung der  
 Lackierung auf dem Blend.

**Lackierte Kunststoffformteile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

**Patentansprüche**

5

1. Lackiertes Kunststoffformteil, enthaltend

(A) mindestens eine Kunststoffschicht, die

10

(a1) mindestens ein Pfropfmischpolymerisat aus

(a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat  
mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C  
als Pfropfgrundlage

15

(a12) mindestens einer Pfropfauflage aus mindestens  
einem Copolymerisat mit einer  
Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C

20

enthält oder hieraus besteht;

und

25

(B) mindestens eine auf der Kunststoffschicht (A) befindliche  
Lackierung, herstellbar aus einem Lack, der im ausgehärteten  
Zustand ein Speichermodul  $E'$  im kautschukelastischen Bereich  
von mindestens  $10^{7,6}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 20°C von  
maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul  $E'$  und der  
Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-

Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen wurden.

2. Das Kunststoffformteil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
5 Lack im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul  $E'$  im kautschukelastischen Bereich von mindestens  $10^{8,0}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei  $20^\circ\text{C}$  von maximal 0,06 aufweist.
3. Das Kunststoffformteil nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß der Lack mit aktinischer Strahlung härtbar ist.
4. Das Kunststoffformteil nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack mit elektromagnetischer Strahlung und/oder Korpuskularstrahlung härtbar ist.  
15
5. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kautschukelastische Polymerisat (a11) Naturkautschuk, ein Synthesekautschuk auf der Basis von konjugierten Dienen und/oder ein Elastomer auf der Basis von  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylestern der Acrylsäure ist.  
20
6. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat (a12)  
25 (a121) mindestens ein vinylaromatisches Monomer und/oder mindestens ein Alkyl(meth)acrylat sowie  
(a122) Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder mindestens ein mit  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl- oder  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Arylgruppen N-substituiertes Maleinsäureimid  
30

einpolymerisiert enthält.

- 5 7. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Pfropfmischpolymerisat (a1) um ein Acrylnitril-Butadien-Styrol -Pfropfmischpolymerisat (ABS) oder um ein Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Pfropfmischpolymerisat (ASA) handelt.
- 10 8. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (A) noch
- (a2) mindestens ein ungepfropftes Copolymerisat, das mindestens ein Monomer (a121) und mindestens ein Monomer (a122) einpolymerisiert enthält,
- 15 enthält.
9. Das Kunststoffformteil nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (A) noch
- 20 (a3) mindestens ein Polycarbonat
- enthält.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung eines lackierten Kunststoffformteils, enthaltend
- (A) mindestens eine Kunststoffschicht, die
- (a1) mindestens ein Pfropfmischpolymerisat aus



(a11) mindestens einem kautschukelastischen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C als Pfropfgrundlage

5 (a12) mindestens einer Pfropfaufgabe aus mindestens einem Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C

enthält oder hieraus besteht;

10

und

(B) mindestens eine Lackierung

15 durch Applikation mindestens eines Lacks auf die Oberfläche der Kunststoffschicht (A) und Härtung der resultierenden Lackschicht, wodurch die Lackierung (B) resultiert, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Lack verwendet, der im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul  $E'$  im kautschukelastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$   
20 Pa und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 20°C von maximal 0,1 aufweist, wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien homogenen Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen wurden.

25

11. Das Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack im ausgehärteten Zustand ein Speichermodul  $E'$  im kautschukelastischen Bereich von mindestens  $10^{8,0}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 20°C von maximal 0,06 aufweist.

30

12. Das Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack mit aktinischer Strahlung härtbar ist.
13. Das Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack mit elektromagnetischer Strahlung und/oder Korpuskularstrahlung härtbar ist.
14. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das kautschukelastische Polymerisat (a11) Naturkautschuk, ein Synthesekautschuk auf der Basis von konjugierten Dienen und/oder ein Elastomer auf der Basis von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylestern der Acrylsäure ist.
15. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat (a12)
- (a121) mindestens ein vinylaromatisches Monomer und/oder mindestens ein Alkyl(meth)acrylat sowie
- (a122) Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder mindestens ein mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylgruppen N-substituiertes Maleinsäureimid
- einpolymerisiert enthält.
16. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Pfropfmischpolymerisat (a1) um ein Acrylnitril-Butadien-Styrol -Pfropfmischpolymerisat (ABS) oder um ein Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Pfropfmischpolymerisat (ASA) handelt.

17. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (A) noch
- (a2) mindestens ein ungepfropftes Copolymerisat, das mindestens ein  
5 Monomer (a121) und mindestens ein Monomer (a122) einpolymerisiert enthält,  
enthält.
- 10 18. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffschicht (A) noch
- (a3) mindestens ein Polycarbonat  
15 enthält.
19. Verwendung der Kunststoffformteile gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 und/oder der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 18 hergestellten Kunststoffformteile zur Herstellung von  
20 Kraftfahrzeugkarosserien und Gebrauchsgegenständen, inklusive Gehäuse für elektrotechnische und elektronische Bauteile sowie Möbel.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/10652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08J7/04 C08F220/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 197 09 467 C (BASF COATINGS AG) 15 October 1998 (1998-10-15) cited in the application claims 1,8,9 page 6, line 37 - line 43	1,7,10, 16
Y	DE 197 09 465 A (BASF COATINGS AG) 17 September 1998 (1998-09-17) claim 1 column 9, line 20 - line 33	1,7,10, 16
Y	US 5 703 139 A (KIM CHANG-SOO ET AL) 30 December 1997 (1997-12-30) claims 1,2,8,10-13	1,7,10, 16
A	DE 19 46 820 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 6 May 1970 (1970-05-06) examples 4,6	1,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2001

Date of mailing of the international search report

22/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19709467 C	15-10-1998	AU 6497598 A BR 9810860 A CN 1255075 T WO 9840171 A EP 0964751 A PL 335728 A	29-09-1998 12-09-2000 31-05-2000 17-09-1998 22-12-1999 08-05-2000
DE 19709465 A	17-09-1998	BR 9808204 A WO 9840442 A EP 0964896 A	16-05-2000 17-09-1998 22-12-1999
US 5703139 A	30-12-1997	KR 131008 B JP 2650880 B JP 8239541 A	13-04-1998 10-09-1997 17-09-1996
DE 1946820 A	06-05-1970	GB 1225438 A NL 6914081 A	17-03-1971 19-03-1970

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr ionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10652

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J7/04 C08F220/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 197 09 467 C (BASF COATINGS AG) 15. Oktober 1998 (1998-10-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,8,9 Seite 6, Zeile 37 - Zeile 43 ----	1,7,10, 16
Y	DE 197 09 465 A (BASF COATINGS AG) 17. September 1998 (1998-09-17) Anspruch 1 Spalte 9, Zeile 20 - Zeile 33 ----	1,7,10, 16
Y	US 5 703 139 A (KIM CHANG-SOO ET AL) 30. Dezember 1997 (1997-12-30) Ansprüche 1,2,8,10-13 ----	1,7,10, 16
A	DE 19 46 820 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 6. Mai 1970 (1970-05-06) Beispiele 4,6 -----	1,7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hallemeesch, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10652

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19709467 C	15-10-1998	AU 6497598 A BR 9810860 A CN 1255075 T WO 9840171 A EP 0964751 A PL 335728 A	29-09-1998 12-09-2000 31-05-2000 17-09-1998 22-12-1999 08-05-2000
DE 19709465 A	17-09-1998	BR 9808204 A WO 9840442 A EP 0964896 A	16-05-2000 17-09-1998 22-12-1999
US 5703139 A	30-12-1997	KR 131008 B JP 2650880 B JP 8239541 A	13-04-1998 10-09-1997 17-09-1996
DE 1946820 A	06-05-1970	GB 1225438 A NL 6914081 A	17-03-1971 19-03-1970

